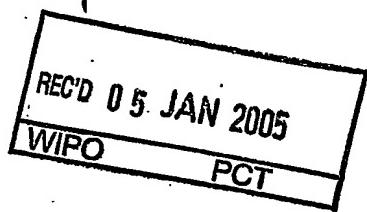


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

07.12.2004



PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 59 794.8

Anmeldetag: 19. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber: Bayer Chemicals AG, 51368 Leverkusen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Hydrodehalogenierung von halogenierten meta-Kresolen

IPC: C 07 C 37/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 9. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Klostermeyer

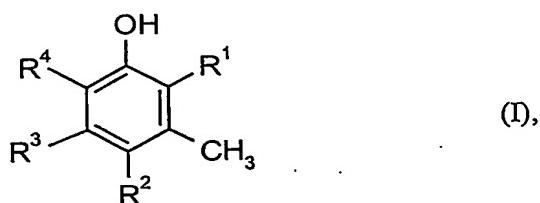
Verfahren zur Hydrodehalogenierung von halogenierten meta-Kresolen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrodehalogenierung von halogenierten meta-Kresolen durch Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators.

Bei der Halogenierung von meta-Kresol werden häufig wegen nicht 100 %iger Stufen- und 5 Isomerenselektivität auch technisch und wirtschaftlich uninteressante Halogenierungsprodukte erhalten. So entstehen bei der Herstellung von para-Chlor-meta-Kresol durch Umsetzung von meta-Kresol mit Sulfurylchlorid neben dem gewünschten Produkt auch beträchtliche Mengen (ca. 15%) an unterwünschten Nebenprodukten wie z.B. 2-Chlor-meta-Kresol und 6-Chlor-meta-Kresol. Derzeit ist es üblich, bei der technischen Herstellung von para-Chlor-meta-Kresol die unerwünschten 10 Nebenprodukte abzutrennen und zu verbrennen. Damit geht ein nicht unerheblicher Anteil an kostbarem Ausgangsprodukt in Form von unerwünschten Nebenprodukten verloren. Es bestand daher Bedarf nach einem Verfahren welches es ermöglicht, die Nebenprodukte wieder in den Herstellungsprozess zurückzuführen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass halogenierte meta-Kresole durch Einwirkung von 15 Wasserstoff in Gegenwart von speziellen Katalysatoren hydrodehalogeniert werden können, ohne das es zu Nebenreaktionen an der OH- bzw. CH₃- Gruppe des Aromaten kommt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Hydrodehalogenierung von halogenierten meta-Kresolen der Formel (I)



20 worin die Reste R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Halogen stehen, jedoch mindestens einer dieser Reste für Halogen steht,

das dadurch gekennzeichnet ist, dass man halogenierte meta-Kresole der Formel (I) bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C zusammen mit Wasserstoff mit einem Katalysator in Kontakt bringt, der hergestellt worden ist durch Aufbringen von einem oder mehreren Salzen von Palladium 25 und/oder Platin und gegebenenfalls eines Kupfersalzes auf ein Aluminiumoxid- oder Titandioxid-Trägermaterial.

Soweit in Formel (I) R¹ bis R⁴ für Halogen stehen, kann es sich beispielsweise um Chlor, Brom oder Iod handeln. Vorzugsweise handelt es sich um Chlor. Als Einsatzmaterialien in das erfindungsgemäße Verfahren kommen insbesondere 2-Chlor-m-Kresol, 6-Chlor-m-Kresol sowie die dichlorierten 2,4- und 4,6-Dichlor-m-Kresole in Frage. Vorzugsweise werden Gemische verschiedener halogenierter meta-Kresole der Formel (I), wie sie bei der Herstellung von Chlor-m-Kresol anfallen, eingesetzt. Vorzugsweise dient das erfindungsgemäße Verfahren zur Hydrodechlorierung von falschchlorierten m-Kresolen, die sich im Aufarbeitungsverfahren der para-Chlor-m-Kresol-Produktion durch Destillation abtrennen lassen. Aufgrund der verschiedenen Siedepunkte lassen sich zunächst die mono-chlorierten 2- und 6-Chlorkresole destillativ als Leichtsieder entfernen. In einer weiteren Destillation, bzw. im nächsten Schritt einer Batchdestillation, werden dann die dichlorierten Kresole von para-Chlor-m-Kresol ebenfalls als Leichtsieder vor 4-Chlor-m-Kresol abdestilliert.

Bevorzugte Temperaturen für das erfindungsgemäße Verfahren sind solche im Bereich 150 bis 250°C.

Wasserstoff kann im erfindungsgemäßen Verfahren in üblichen Qualitäten verwendet werden. Pro Mol Halogen im eingesetzten halogenierten meta-Kresol (I) kann man beispielsweise 0,5 bis 50 Mol Wasserstoff einsetzen. Vorzugsweise liegt diese Menge bei 1 bis 30 Mol.

Man kann den Wasserstoff auch im Gemisch mit einem Inertgas, z.B. Stickstoff, einsetzen. Der Wasserstoffgehalt solcher Gemische kann beispielsweise von 10 bis 50 Vol.-% betragen. Beim Einsatz von Wasserstoff/Inertgas-Gemischen setzt man im allgemeinen mindestens 1 Mol Wasserstoff pro Mol Halogen im eingesetzten halogenierten m-Kresol der Formel (I) ein.

Der Katalysator wird im allgemeinen hergestellt durch Aufbringen von Palladium- und/oder Platinsalzen und gegebenenfalls Kupfersalzen auf Aluminiumoxid- oder Titandioxid-Trägermaterial. Bei den Salzen kann es sich beispielsweise um PdCl₂, PtCl₂, PtCl₄, CuCl oder CuCl₂ handeln. Bei den Trägermaterialien handelt es sich um übliche, vorzugsweise teilchenförmige Al₂O₃- oder TiO₂-Typen, wie sie für die Herstellung von Trägerkatalysatoren üblich sind. Die Teilchen können verschiedene Raumformen aufweisen, vorzugsweise sind sie von kugeliger Gestalt. Bevorzugt sind Katalysatoren, die aus Palladiumsalzen- und gegebenenfalls Kupfersalzen und Trägermaterialien mit einer mittleren Partikelgröße von 1 bis 6 mm und einer BET-Oberfläche von mehr als 150 m²/g hergestellt wurden.

Das Aufbringen der Salze auf die Trägermaterialien kann nach üblichen Methoden erfolgen, z.B. durch Auftränken einer Lösung der Salze und Trocknen oder Kalzinieren. Auf die Katalysatoren können z.B. pro Liter 0,5 bis 100 g, vorzugsweise 1 bis 50 g Salze aufgebracht worden sein. Die auf

das Trägermaterial aufgebrachten Salze können gegebenenfalls vor oder während der erfundungsgemäßen Hydrodechlorierung reduziert werden.

5 Pro Liter Katalysator kann man beispielsweise pro Stunde 0,5 bis 5 Mol halogenierte meta-Kresole der Formel (I) über den Katalysator leiten. Vorzugsweise beträgt diese Menge 1 bis 3 Mol pro Stunde und Liter Katalysator. Man kann das erfundungsgemäße Verfahren gegebenenfalls auch diskontinuierlich durchführen, es wird jedoch vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt.

Bevorzugte Drucke für das erfundungsgemäße Verfahren sind solche im Bereich 1 bis 5 bar. Der Druck und die Reaktionstemperatur werden vorzugsweise so kombiniert, dass die eingesetzten halogenierten meta-Kresole der Formel (I) gasförmig mit dem Katalysator in Kontakt kommen.

10 Das Reaktionsgemisch, das den Reaktor verlässt, kann beispielsweise so verwendet werden, dass man es gegebenenfalls abkühlt und erneut einer Halogenierungsreaktion, bevorzugt Chlorierungsreaktion, zuführt. Wenn man in das erfundungsgemäße Verfahren beispielsweise ein Gemisch einsetzt, das aus dem Reaktionsgemisch einer Chlor-m-Kresol-Herstellung als unerwünschtes Nebenprodukt z.B. destillativ abgetrennt wurde, so erhält man ein Hydrodehalogenierungsgemisch, 15 das im erfundungsgemäßen Verfahren hauptsächlich aus m-Kresol besteht. Das Reaktionsgemisch kann dann ohne weitere Aufarbeitung direkt wieder in den Chlorierungsprozeß eingesetzt werden.

Das erfundungsgemäße Verfahren gestattet es bei technisch vorteilhaften tiefen Temperaturen mit guten Umsätzen und Selektivitäten bei gegebenenfalls hohen Gasdurchsätzen und damit leicht zu kontrollierenden Reaktionstemperaturen halogenierte meta-Kresole zu hydrodehalogenieren. Im Hinblick auf den eingangs geschilderten Stand der Technik ist es besonders überraschend, dass beim 20 erfundungsgemäßen Verfahren die Bildung von Cyclohexanderivaten gar nicht beobachtet wird.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne als Einschränkung verstanden zu werden.

Katalysator A

Hierbei handelt es sich um Aluminiumoxid-Kugeln (mittlerer Durchmesser 3 mm), die 0,75% Pd enthalten

Katalysator B

- 5 Gegenbeispiel: Raney-Ni-Tabletten

Katalysator C

10 g Pd / 1 NORIT ®A-Kohle-Extrudat

Katalysator D

Analog Katalysator A mit zusätzlich 0,25% Cu!

10 Beispiel 1

In einem Reaktionsrohr von 1400 mm Länge und einem Innendurchmesser von 30 mm wurden 100 g des Katalysators A zwischen zwei Schüttungen aus Quarzbruch-Partikeln (mittlere Größe 3 mm) eingebracht und auf 180°C erhitzt. Anschließend wurde von oben kontinuierlich 30 g Rohgemisch und 5 l Wasserstoff pro Stunde über den Katalysator geleitet. Am Ende des Reaktionsrohrs wurde das Reaktionsgemisch in einem Abscheider abgekühlt, kondensiert und aufgefangen. Die Zusammensetzung des Roh- bzw. Reaktionsgemisches ist aus der nachfolgenden Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle1

Zusammensetzung	m-Kresol %	p-Kresol %	2-Cl-m-Kr. %	6-Cl-m-Kr. %
Rohgemisch	7,10	0,93	59,50	32,22
Produkt	94,70	1,28	0,53	0,52

Beispiele 2

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurden statt Katalysator A jetzt Katalysator B verwendet. Der Versuch wurde über einen Zeitraum von 250 Stunden durchgeführt, wobei sich die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches (siehe nachfolgende Tabelle 2) praktisch unwesentlich änderte.

Tabelle 2

Zusammensetzung	m-Kresol %	p-Kresol %	2-Cl-m-Kr. %	6-Cl-m-Kr. %
Rohgemisch	7,10	0,93	59,50	32,22
Produkt	19,16	2,60	49,49	26,33

Beispiel 3

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde Katalysator C eingesetzt:

10 Hier ist eine deutliche Desaktivierung zu erkennen:

Zusammensetzung	m-Kresol %	p-Kresol %	2-Cl-m-Kr. %	6-Cl-m-Kr. %
Rohgemisch	7,10	0,93	59,50	32,22
Produkt	80,18	3,87	4,45	9,03
Produkt nach 48 h	45,54	3,65	26,64	23,20

Beispiel 4

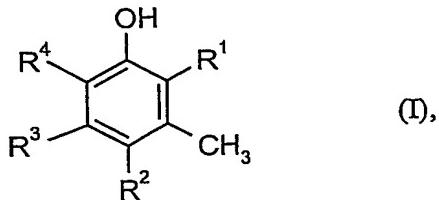
Beispiel 4 wurde wie Beispiel 1 gefahren, jedoch mit Katalysator D und der doppelten Menge an Einssatzsubstanz pro Zeiteinheit. Bis Versuchsende (einige Wochen) zeigte sich keinerlei

15 Desaktivierung

Zusammensetzung	m-Kresol %	p-Kresol %	2-Cl-m-Kr. %	6-Cl-m-Kr. %
Rohgemisch	7,10	0,93	59,50	32,22
Produkt	60,07	3,29	14,24	21,91

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydrodehalogenierung von halogenierten meta-Kresolen der Formel (I)



in der die Reste R^1 bis R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Halogen stehen,
jedoch mindestens einer dieser Reste für Halogen steht,

dadurch gekennzeichnet, dass man halogenierte meta-Kresole der Formel (I) bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C zusammen mit Wasserstoff mit einem Katalysator in Kontakt bringt, der hergestellt worden ist durch Aufbringen von einem oder mehreren Salzen von Palladium und/oder Platin und gegebenenfalls von Kupfersalzen auf ein Aluminiumoxid- oder Titandioxid-Trägermaterial.

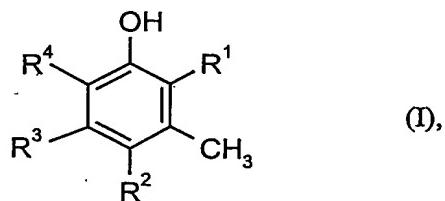
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man halogenierte meta-Kresole der Formel (I) einsetzt, bei der mindestens zwei der Reste R^1 bis R^4 für Chlor stehen.
3. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man es bei 150 bis 250°C durchführt.
- 15 4. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man pro Mol Halogen im eingesetzten halogenierten meta-Kresol 0,5 bis 50 Mol Wasserstoff einsetzt.
5. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man den Wasserstoff im Gemisch mit einem inertem Gas einsetzt.
- 20 6. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator hergestellt worden ist durch Aufbringen von PdCl_2 , PtCl_2 und/oder PtCl_4 auf ein Aluminiumoxid- oder Titandioxid-Trägermaterial.
7. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator hergestellt worden ist durch Aufbringen von PdCl_2 , PtCl_2 und/oder PtCl_4 auf ein Aluminiumoxid- oder Titandioxid-Trägermaterial und zusätzliches Aufbringen von CuCl oder CuCl_2 .

8. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator hergestellt worden ist durch Aufbringen von einer Gesamtmenge von 0,5 bis 100 g von einem oder mehreren Salzen von Palladium und/oder Platin und gegebenenfalls von Kupfersalzen auf einen Liter eines Aluminiumoxid- oder Titandioxid-Trägermaterials
- 5 9. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man es bei Drucken im Bereich 1 bis 5 bar und in der Gasphase durchführt.
10. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man das nach der Hydrodehalogenierungsreaktion vorliegende Produktgemisch anschließend einer Chlorierungsreaktion zuführt.

Verfahren zur Hydrodehalogenierung von halogenierten meta-Kresolen

Z u s a m m e n f a s s u n g

Das vorliegende Verfahren dient zur Hydrodehalogenierung von halogenierten meta-Kresolen der Formel (I)



worin die Reste R¹ bis R⁴ die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, und ist dadurch gekennzeichnet, dass man halogenierte meta-Kresole der Formel (I) bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C zusammen mit Wasserstoff mit einem Katalysator in Kontakt bringt, der hergestellt worden ist durch Aufbringen von einem oder mehreren Salzen von Palladium und/oder Platin und gegebenenfalls von Kupfersalzen auf ein Aluminiumoxid- oder Titandioxid-Trägermaterial.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.